Chlorure de vinyle

$H_2C = CHCl$

Historique

Après la Seconde Guerre mondiale, les premiers procédés industriels de fabrication du chlorure de vinyle étaient fondés sur l'hydrochloration de l'acétylène :

$C_2H_2 + HCl \rightarrow C_2H_3Cl$

Ces procédés à base d'acétylène, pourtant très simples, ont été peu à peu abondonnés au profit de ceux partant d'éthylène, matière première moins onéreuse.

L'oxychloration de l'éthylène, mise au point dans les années soixante par Dow, Goodrich et Stauffer, a rapidement été utilisée par l'ensemble des producteurs de chlorure de vinyle.

S'est alors développée une famille de procédés relativement voisins, se différenciant plus particulièrement par :
- les catalyseurs utilisés,
- la conception technologique du réacteur associé,
- les paramètres de fonctionnement (pression, température).

Le procédé décrit ci-après est le procédé Chloe II industrialisé en France en 1969, actuellement exploité par Elf Atochem dans son usine de Lavéra (Bouches-du-Rhône) et dont la capacité de production était de 440 kt/an en 1992.

Le chlorure de vinyle est obtenu à partir d'éthylène et de chlore par les deux étapes suivantes :
- synthèse du 1,2-dichloréthane par chloration de l'éthylène :

$C_2H_4(g) + Cl_2(g) \rightarrow C_2H_4Cl_2(l)$ $\Delta H_1 = -213$ kJ/mol

- craquage du 1,2-dichloréthane :

$C_2H_4Cl_2(g) \xrightarrow{\Delta} C_2H_3Cl(g) + HCl(g)$ $\Delta H_2 = +71$ kJ/mol

• L'acide chlorhydrique formé est valorisé en dichloréthane par une réaction d'oxychloration de l'éthylène

$C_2H_4 + 2\,HCl + 1/2\,O_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2(g) + H_2O(g)$

avec $\Delta H_3 = -239$ kJ/mol C_2H_4

• Le bilan matière global de ce procédé est donc :

$2\,C_2H_4 + Cl_2 + 1/2\,O_2 \rightarrow 2\,C_2H_3Cl + H_2O$

* Cette fiche pédagogique a été rédigée par la rédaction de *L'Actualité Chimique*. Elle reprend de larges extraits de l'article de Claude Demaizière et Jean-Jacques Masini (Elf Atochem), publié par Les Techniques de l'Ingénieur (6-1993, J6250-1), 21, rue Cassette, 75006 Paris. Tél : (1) 53.35.20.20. Fax : (1) 53.35.20.10.
L'Actualité Chimique remercie Les Techniques de l'Ingénieur pour leur aimable autorisation.

Mise en œuvre industrielle

Chloration de l'éthylène

Les matières premières gazeuses :
- éthylène de pureté supérieure à 99,8 % en volume,
- chlore de pureté supérieure à 97 % en volume,

sont injectées dans le réacteur de chloration contenant du 1,2-dichloréthane à 60 °C et sous la pression atmosphérique.

L'évacuation de l'importante enthalpie de réaction est assurée par la recirculation de la masse réactionnelle à travers des aéroréfrigérants. Une concentration en fer voisine de 50 ppm (partie par million en masse) assure une catalye ionique qui permet d'atteindre une sélectivité sur l'éthylène excellente (rapport molaire dichloréthane formé/éthylène tranformé supérieur à 99 %).

Craquage du dichloréthane

Le dichloréthane purifié est vaporisé et surchauffé puis admis dans un four multitubulaire maintenu à 1,2 MPa et aux environs de 500 °C par des brûleurs à gaz.

Le taux de conversion (rapport molaire dichloréthane craqué/dichloréthane introduit) est stabilisé autour de 55 % pour limiter la quantité de produits lourds.

Un système complexe de colonnes à distiller sépare :
- l'HCl qui est envoyé vers l'oxychloration,
- le chlorure de vinyle (CV), produit à la pureté élevée (> 99,98 % en masse) requise pour sa polymérisation ultérieure,
- le dichloréthane n'ayant pas réagi qui est recyclé vers la section de purification,
- les produits lourds qui sont dirigés vers le four d'incinération.

Le dichloréthane brut est lavé à l'eau acidulée pour éliminer les sels de fer, puis séché azéotropiquement après décantation.

Un système de colonnes à distiller amène le dichloréthane à la grande pureté (>99,5 %) requise pour l'étape de craquage.

Les produits légers incondensables, essentiellement constitués par les impuretés contenues dans les matières premières et par le chlorure d'éthyle, sous-produit de la chloration, sont incinérés.

Les produits légers condensés, riches en composés insaturés formés au four de craquage, sont recyclés au réacteur de chloration afin d'être ultérieurement éliminés sous forme de produits lourds.

Oxychloration de l'éthylène

Cette opération est nécessaire pour valoriser l'acide chlorhydrique formé par la pyrolyse du dichloréthane. Elle s'effectue dans un réacteur à lit fluidisé maintenu à 240 °C sous une pression de 0,5 MPa.Le catalyseur est constitué par le couple $CuCl/CuCl_2$ déposé sur support d'alumine (diamètre moyen : 60 µm).

L'importante enthalpie de réaction est récupérée sous forme de vapeur utilisable sur l'unité.

Le mélange réactionnel est efficacement refroidi dans une colonne de trempe à l'eau. La phase organique recueillie après décantation, essentiellement composée de dichloréthane, est envoyé à la section de purification.

L'importante phase gazeuse contenant surtout de l'air appauvri en oxygène est débarrassée des composés organiques qu'elle contient dans un système absorption-désorption par un solvant lourd, ce qui permet de récupérer une dernière quantité de dichloréthane.

L'effluent gazeux résiduaire est incinéré pour détruire les traces de composés halogénés dans la chaudière qui produit de la vapeur haute pression.

Les gaz d'incinération sont rejetés à l'atmosphère après avoir été lavés à l'eau dans la colonne, ce qui met ainsi à la disposition de l'atelier une solution d'HCl dilué (pour le lavage du dichloréthane brut de la chloration).

La phase aqueuse issue de la colonne contient encore des hydrocarbures chlorés dissous et surtout du chloral, aldéhyde CCl_3-CHO soluble dans l'eau qui entraînerait une demande chimique en oxygène importante (DCO). Le chloral est éliminé sous forme de chloroforme par un traitement alcalin. Les hydrocarbures sont séparés de la phase aqueuse résultante dans la colonne de strippage et dirigés vers l'incinération ; l'effluent est dirigé vers une station d'épuration biologique après un traitement destiné à éliminer les sels métalliques (Cu, Al).

Brûlage des résidus chlorés

Les résidus organiques chlorés, constitués par les sous-produits formés aux différentes étapes du procédé, sont incinérés dans le four. Les gaz résultants sont absorbés dans un système complexe permettant de récupérer l'élément chlore sous forme d'acide chlorhydrique en solution à 33 % en masse, pouvant être commercialisé tel quel ou distillé pour produire de l'acide chlorhydrique gazeux recyclable à l'oxychloration.

L'évent gazeux qui ne contient plus que de l'air appauvri en O_2 et enrichi en CO_2 est rejeté à l'atmosphère.

Aspects économiques

Consommation de matières premières et d'utilités

Pour une tonne de chlorure de vinyle produit sur une unité de 400 000 t/an :

• éthylène.	0,46 t
• Cl_2	0,58 t
• eau de refroidissement	200 m³
• vapeur	0,6 t
• gaz	4 060 MJ ≈ 4 GJ
• énergie électrique	200 kWh

Évolution du procédé

Le procédé décrit ici a été amélioré en particulier au niveau des étapes de chloration et d'oxychloration.

• Chloration

Les études ont montré qu'il était possible de récupérer l'enthalpie de chloration, à condition d'effectuer la réaction à température plus élevée (≥ 100 °C). Cette énergie peut être utilisée pour distiller le dichloréthane produit par la chloration directe et l'oxychloration, ou pour produire de la vapeur utilisable sur le site.

L'intérêt de cette récupération d'énergie dépend de la localisation du site industriel de production.

• Oxychloration

On peut synthétiser le 1,2-dichloréthane brut en réalisant l'oxychloration de l'éthylène avec de l'air enrichi en oxygène ou, à la limite, avec de l'oxygène pur. Les problèmes d'incinération des évents sont, par la même occasion, fortement réduits par la quasi-suppression des gaz inertes émis.

La plupart des unités récemment construites utilisent cette variante du procédé. Pour les autres, son intérêt est fonction des conditions d'accès à l'oxygène.

• Réduction de la consommation énergétique

On peut noter, en particulier, la généralisation de la récupération de l'énergie des gaz chauds issus de la pyrolyse en intercalant entre four et trempe un (ou plusieurs) échangeur(s) de chaleur.

Fiche produit

Propriétés physico-chimiques

Sous les conditions normales de température et de pression, le chlorure de vinyle est un gaz incolore à odeur douce.

Masse moléculaire : 62,5.

Température de fusion : - 153,7 °C.

Température normale d'ébullition : - 13,9 °C.

Masse volumique à	- 14 °C :	0,975 kg/m³ (liq.),
	+ 20 °C :	0,915 kg/m³ (liq.).
Pression de vapeur :	0,077 MPa	à - 20 °C,
	0,175 MPa	à 0 °C,
	0,33 MPa	à 20 °C,
	1,00 MPa	à 60 °C.
Température critique :	158,4 °C,	
Pression critique :	5,34 MPa.	

Stockage

Le chlorure de vinyle est généralement stocké à l'état liquide dans des récipients en acier sous pression ou en stockage cryogénique.

On peut lui ajouter une faible quantité d'inhibiteur de polymérisation, pour le stabiliser.

Risques d'incendie et d'explosion

Le chlorure de vinyle vaporisé est très inflammable et forme

des mélanges explosibles avec l'air dans les limites de 4 à 22 % en volume.

Température d'auto-inflammation : 472 °C.

Points d'éclair :

- 108 °C en coupelle ouverte,
- 78 °C en coupelle fermée.

En cas d'incendie, les agents d'extinction préconisés sont le dioxyde de carbone (neige carbonique) et les poudres. L'eau pulvérisée en grandes quantités peut également être utilisée.

Toxicité

D'après des expérimentations sur rats, souris et hamsters, le chlorure de vinyle doit être considéré comme un produit cancérogène et mutagène.

VLE : 1 ppm

Utilisation

La seule utilisation de chlorure de vinyle monomère est la production de résines (matières plastiques) par polymérisation ou copolymérisation avec des monomères comme l'acétate de vinyle ou le chlorure de vinylidène.

Prix de vente

Il est actuellement de 3 200 à 3 500 F/t en France.

Production

La production mondiale était estimée à 21,4 Mt en 1993 (environ 8 Mt pour l'Europe et 6 Mt pour les États-Unis), et varie très peu.

Parmi les principaux producteurs européens en 1993, citons, par ordre d'importance : EVC (European Vinyls Corp.), Solvay, Elf Atochem, LVM (groupe Tessenderlo Chemie-EMC), Hoechst-Wacker.

ENFIN EN FRANÇAIS : NOMENCLATURE ET TERMINOLOGIE EN CHIMIE ORGANIQUE

- Toutes les données techniques dont vous avez besoin enfin en français !
- 100 pages comprenant de nombreux exemples et tableaux.
- à partir de 76 F TTC l'exemplaire (69 F TTC pour les membres de la SFC).

Enfin dans un même ouvrage, découvrez l'adaptation française de 3 documents de base préparée par la Commission de Nomenclature en Chimie Organique de l'IUPAC. Cette brochure exceptionnelle présente :

- les **principes essentiels** de la nomenclature d'après les dernières recommandations de la Commission (1993).
- un **glossaire** des noms de classes fonctionnelles des composés organiques et intermédiaires réactionnels (1994).
- la **terminologie** de base de la stéréochimie (1994).

TECHNIQUES DE L'INGENIEUR

Techniques de l'Ingénieur
249, rue de crimée
75019 Paris
Tél. : 01 53 35 20 20
Fax : 01 53 35 20 10

Cette brochure est extraite du Traité des Techniques de l'Ingénieur "Constantes Physico-Chimiques".

BON DE COMMANDE

à retourner ou à faxer aux : Techniques de l'Ingénieur, département commercial, 249, rue de crimée - 75019 Paris
Tél. : 01 53 35 20 20 - Fax : 01 53 35 20 10
OFFRE SPECIALE POUR LES ADHERENTS DE LA SFC

Oui, envoyez moi _____ exemplaires de **"Nomenclature en terminologie en Chimie Organique"** (réf. KB) : au prix de 95 F TTC l'unité pour toute commande inférieure à 5 exemplaires (86 F TTC pour les membres de la SFC). Remise de 20 % à partir de 5 exemplaires par commande soit 76 F TTC à l'unité (69 F TTC pour les membres de la SFC). (Frais de port inclus).

Offre valable jusqu'au 31/12/1996 dans la limite des stocks disponibles.

Je joins mon chèque de _____ francs à l'ordre de : Techniques de l'Ingénieur.

Date : _____ Nom : _____ Prénom : _____

Fonction : _____

Signature et cachet : Sté/Organisme : _____

N° : _____ Rue : _____

Code postal : _____ Ville : _____

N° sociétaire SFC : _____

N° Tél : _____ Fax : _____

Effectifs : _____ Code NAF : _____

NOM 4